

PENGARUH LIGAN KCN PADA PROSES ELEKTROLISIS UNTUK PENGAMBILAN LOGAM PERAK DARI LIMBAH CAIR FOTOGRAFI

Widya Prastika, Dra. Rum Hastuti, M.Si, Drs. Abdul Haris, M.Si

Jurusan Kimia FMIPA UNDIP Jl. Prof. Soedarto, SH, Tembalang, Semarang, 50272

Abstrak

Perak merupakan suatu logam berharga banyak digunakan dalam proses fotografi, proses pengembangan film menghasilkan limbah cair fotografi dalam bentuk kompleks perak tiosulfat dan sedikit perak bromida. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kembali logam perak dari limbah cair fotografi serta mengetahui kondisi optimum metode elektrolisis dalam pengambilan perak secara elektrolisis. Elektrolisis dilakukan pada limbah cair fotografi tanpa dan dengan penambahan larutan KCN 1 M digunakan elektroda platina dengan variasi waktu 30; 60; 90; dan 120 menit. Penelitian dilakukan secara 4 tahap yaitu: penentuan konsentrasi perak dalam larutan sampel, penentuan potensial elektrodeposisi, proses elektrolisis pada potensial tetap, analisis hasil dengan AAS. Kemurnian endapan perak maksimal pada saat elektrolisis 30 menit 36,06 % tanpa pengompleks dan 37,44 % dengan pengompleks KCN 1 M. Dari hasil penelitian didapatkan bahwa semakin lama waktu elektrolisis sebanding dengan jumlah perak yang terendapkan.

\Kata kunci: Limbah Cair fotografi, elektrolisis, perak

Abstract

Silver is one of valuable metal which is used in photography process, development process of film yields liquid-waste of photography in complexes of silver tiosulphate, and few silver bromides. This research aim was to regain silver metal and to identify the optimum condition of electrolysis method with KCN ligand influence while taking silver in electrolysis. Electrolysis was performed in liquid-waste of photography with or without KCN 1 M solution, it used platinum electrodes with time variance of 30; 60; 90 and 120 of minutes. This research was performed in four steps that were determination of silver concentration in sampel solution, the potential electrodepositing, electrolysis process in fix potential, result analysis using AAS. The maximum purity of silver deposition during electrolysis was 30 minutes for sample without KCN was 36,06 %, however by KCN addition was 37,44 %. Based on the result, concluded that the longer electrolysis period was equivalence with deposited silver amount.

Keyword: liquid-waste of photography, electrolysis, silver

PENDAHULUAN

Perak merupakan logam berharga, digunakan dalam fotografi karena sifatnya yang sensitif terhadap cahaya. Proses pengembangan film menghasilkan limbah cair fotografi dalam bentuk kompleks perak tiosulfat dan sedikit perak bromida dengan range konsentrasi 50 - 10.000 mg/L (Smith and Martell 1976). Berbagai penelitian mengenai perak menunjukkan bahwa perak adalah zat berbahaya yang dapat menyebabkan toksisitas akut bagi manusia pada kadar yang tinggi (dalam orde gram) dan dapat bersifat fatal. Toksisitas kronis menyebabkan warna abu-abu kulit dan mata yang disebut argyrosis (*argyria*) (Townshend, 1995).

Salah satu teknik yang dapat mendukung tujuan di atas adalah dengan menggunakan metode elektrolisis, kelebihan elektrolisis antara lain prosesnya cepat, sederhana dan tidak memerlukan pemisahan terlebih dahulu serta efisiensi yang tinggi sehingga diperoleh logam dengan kuantitas maksimal dan tingkat kemurnian yang tinggi. Adapun prinsip dari metode tersebut adalah pembentukan endapan logam pada katoda dengan bantuan energi listrik (Sarto, 1995). Hasil elektrolisis dipengaruhi beberapa hal antara lain: pemilihan bahan elektroda, elektrolit, rapat arus, overpotensial, dan penambahan agen pengompleks (Rieger, 1994).

Pada penelitian ini dilakukan elektrolisis tanpa dan dengan penambahan ligan KCN, digunakan ligan KCN karena tetapan ketidakstabilannya lebih kecil ($K_{inst} = 1,0 \times 10^{-21}$) dari pada tetapan ketidakstabilan tiosulfat ($K_{inst} = 1,0 \times 10^{-18}$). Hal ini menyebabkan semakin kecilnya nilai tetapan ketidakstabilan, maka semakin stabil kompleks itu (Svehla, 1990). Elektrolisis dilakukan dengan menggunakan platina sebagai katoda dan anodanya, dalam hal ini platina digunakan karena bersifat tidak larut dalam larutan elektrolit (*inert*) sehingga tidak ikut bereaksi dengan larutan. Metode elektrolisis tersebut dilakukan karena perak memiliki sifat yang mudah tereduksi serta mempunyai daya tahan yang tinggi terhadap korosi, sehingga diharapkan akan dapat diperoleh endapan perak dengan kualitas dan kuantitas yang lebih baik.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel yang diperoleh dari tempat pencucian film “Walet dan Kodak”, batang platina, HNO₃ 65 %, KCN p.a dan aquades.

METODE

Preparasi Larutan HNO₃ 2 M

Pembuatan larutan HNO₃ 2 M dilakukan dengan melarutkan 34,87 mL larutan asam nitrat pekat 65% dengan aquades hingga volume 250 mL.

Preparasi Larutan KCN 1 M

Pembuatan larutan KCN 1 M dilakukan dengan melarutkan 3,256 gram KCN dengan aquades hingga volume 50 mL.

Penyiapan Platina Sebagai Elektroda

Platina dicuci dengan sabun lalu dibilas dengan aquades agar kotoran hilang. Platina kemudian dikeringkan dan ditimbang.

Penentuan Konsentrasi Perak Dalam Larutan Sampel

Larutan sampel yang berupa larutan limbah cair fotografi yang diperoleh dari tempat pencucian film “Walet dan Kodak” dianalisis dengan menggunakan AAS untuk mengidentifikasi apakah dalam larutan sampel tersebut mengandung perak atau tidak. Konsentrasi perak dalam limbah dapat ditentukan dengan menginterpolasikan absorbansi limbah cair fotografi ke dalam kurva larutan standar perak pada panjang gelombang 328,1 nm.

Penentuan Potensial Elektrodeposisi Logam Perak

Penentuan elektrodeposisi perak menggunakan elektroanalizer dengan elektroda Pt/Pt. Elektrolisis dilakukan dalam kondisi tanpa dan dengan penambahan 5mL larutan KCN 1 M dalam sampel.

Perlakuan elektrolisis dalam kondisi tanpa dan dengan penambahan KCN adalah sama yaitu:

- Volume sampel 50 mL.
- Potensial dipasang dari 0 Volt, dengan interval kenaikan potensial 0,05 Volt setiap 10 detik sampai 2 Volt.

Arus yang ditunjuk pada setiap potensial dicatat

Elektrolisis Pada Potensial Tetap

Sebanyak 50 mL larutan sampel tanpa penambahan larutan KCN 1 M kemudian larutan tersebut dielektrolisis menggunakan elektroda Pt/Pt pada potensial tetap 1,55 volt, sedangkan larutan sampel dengan penambahan 5 mL larutan KCN 1 M pada potensial 1,60 volt. Elektrolisis dilakukan selama 30 menit dengan mengamati perubahan arus yang terjadi setiap selang waktu 10 menit. Dengan cara yang sama dilakukan juga untuk elektrolisis selama 60, 90 dan 120 menit.

Analisis Hasil

Endapan hasil elektrolisis yang diperoleh pada katoda dilarutkan dalam 25 mL larutan HNO_3 2 M dan diencerkan dengan aquades sampai 250 mL, yang selanjutnya dianalisis dengan AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometry*) pada panjang gelombang 328,1 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk memperoleh kembali logam perak dari limbah cair fotografi serta mengetahui kondisi optimum metode elektrolisis dengan pengaruh ligan KCN dalam pengambilan perak secara elektrolisis. Pada bab ini akan dibahas tahapan-tahapan analisis diantaranya: 1. penentuan konsentrasi perak dalam larutan sampel, 2. penentuan potensial elektrodeposisi logam perak, 3. elektrolisis pada potensial tetap, 4. analisis hasil.

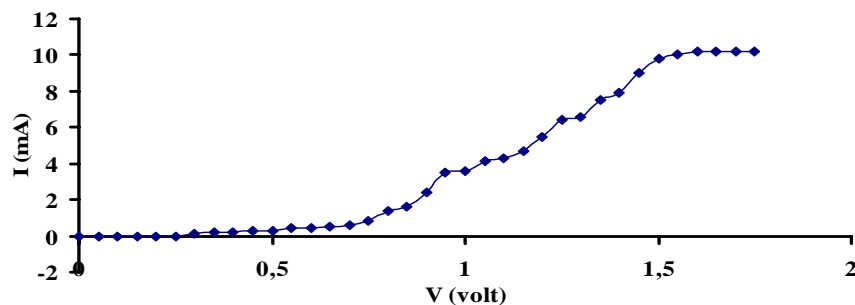
Penentuan Konsentrasi Perak Dalam Larutan Sampel

Penentuan konsentrasi perak dalam larutan sampel limbah cair fotografi menggunakan AAS melalui kurva standar yang diamati dari konsentrasi 0 - 8 ppm didapat persamaan $y = 0,0191x - 0,0012$ dengan koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,9997. Konsentrasi perak dalam limbah tersebut ditentukan dengan menginterpolasikan absorbansi limbah cair fotografi yang telah diencerkan 2000 kali ke dalam persamaan tersebut dan diperoleh konsentrasi perak sebesar 4.562 ppm (mg/ml) pada λ 328,1 nm.

Penentuan Potensial Elektrodeposisi Logam Perak

Pada penentuan potensial elektrodeposisi logam perak perlu dilakukan untuk menetapkan batas interval potensial yang digunakan dalam elektrolisis untuk menghindari overpotensial serta mempermudah proses elektrolisis dengan potensial tetap, karena elektrolisis pada potensial tetap akan memungkinkan pengendapan secara selektif sehingga akan diperoleh logam murni (Kharismawaty, 2003). Penentuan elektrodeposisi dilakukan pada sampel baik tanpa penambahan KCN dan dengan penambahan KCN.

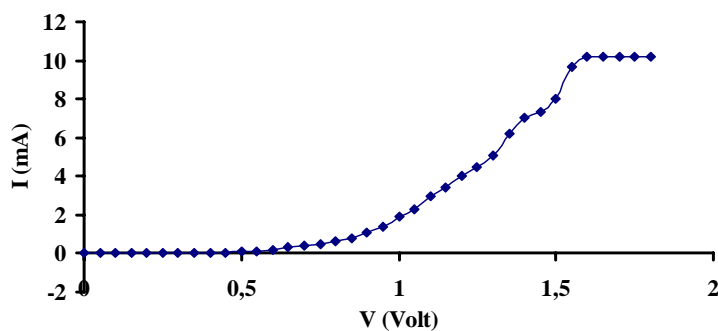
Penentuan potensial elektrodeposisi logam perak tanpa penambahan 5 mL larutan KCN 1 M ini, didapatkan grafik sebagai berikut:



Gambar 1 Grafik hubungan arus vs potensial elektrolisis pada sampel tanpa penambahan KCN

Dari gambar grafik 1 menunjukkan bahwa mulai 0,0 Volt hingga potensial 0,75 Volt arus yang terjadi relatif tetap, sedangkan pada potensial 0,8 - 1,5 Volt terlihat bahwa arus mengalami kenaikan yang tajam yang disebabkan oleh dominasi reaksi transfer muatan. Mulai potensial 1,55 - 1,75 Volt arus yang dihasilkan relatif konstan yang menandakan arus telah mencapai arus limit yang menunjukkan bahwa reaksi elektrokimia didominasi oleh transfer massa. Potensial 1,55 Volt sebagai potensial elektrodposisi merupakan potensial pengendapan paling optimal yang digunakan dalam percobaan ini karena pada potensial tersebut endapan yang didapatkan pada saat proses elektrolisis paling banyak dan tidak mengalami kerontokan endapan di larutan elektrolitnya, hal ini dikarenakan pada potensial 1,6 V potensialnya terlalu besar untuk pengendapan.

Penentuan potensial elektrodposisi logam perak dengan penambahan 5 mL larutan KCN 1 M ini, didapatkan grafik sebagai berikut:



Gambar 2 Grafik hubungan arus vs potensial elektrolisis pada sampel dengan penambahan KCN

Dari gambar grafik 2 tersebut pada potensial 0 – 1 Volt arus mengalir sangat kecil. Arus mulai mengalami peningkatan yang tajam ketika potensial mencapai 1,05 Volt dan ketika mencapai potensial 1,55 Volt arus relatif stabil. Selanjutnya mulai potensial 1,6 Volt arus relatif stabil dan laju elektrolisis tidak lagi didominasi oleh transfer muatan melainkan telah didominasi oleh transfer massa.

Potensial 1,6 Volt sebagai potensial elektrodposisi merupakan potensial pengendapan paling optimal yang digunakan dalam percobaan ini karena pada potensial tersebut endapan yang didapatkan pada saat proses elektrolisis paling banyak dan tidak mengalami kerontokan endapan di larutan elektrolitnya.

Elektrolisis Pada Potensial Tetap

Elektrolisis 50 mL limbah tanpa penambahan larutan KCN 1 M dilakukan pada potensial 1,55 Volt, sedangkan dengan penambahan larutan KCN 1 M dilakukan pada potensial 1,6 Volt. Hal tersebut dikarenakan pada potensial 1,55 dan 1,6 Volt merupakan potensial pengendapan yang paling optimal. Kemudian elektrolisis dilakukan dengan memvariasi waktu, masing-masing dilakukan selama 30; 60; 90; dan 120 menit.

Elektroda yang digunakan adalah platina yang berbentuk batangan sebagai katoda dan anodanya. Dalam hal ini platina digunakan karena bersifat tidak larut dalam larutan elektrolit (*inert*) sehingga tidak ikut bereaksi dengan larutan. Endapan perak pada katoda, terjadi akibat adanya aliran elektron ke katoda sehingga terjadi reaksi reduksi ion Ag^+ menjadi $\text{Ag}_{(s)}$.

Reaksi yang terjadi:

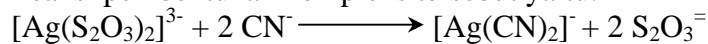


Sedangkan pada anoda yang teroksidasi adalah air hal ini dikarenakan anion dalam larutan mengandung oksigen yaitu $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ (Bird, 1987).

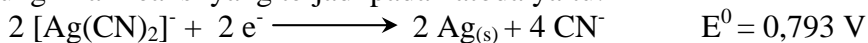
Katoda berubah menjadi putih keabu-abuan, menunjukkan mulai terbentuknya endapan perak. Pada saat elektrolisis berlangsung sampel yang dielektrolisis mengalami perubahan warna, warna larutan semakin keruh, sehingga dapat mempengaruhi kualitas endapan pada katoda.

Sementara elektrolisis dengan penambahan KCN 1 M dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui sistem yang terbaik dalam pengendapan perak dari limbah. Dengan penambahan larutan KCN diharapkan, akan terbentuk kompleks $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Melalui pembentukan kompleks diharapkan metode pengendapan perak dari limbah dengan kualitas dan kuantitas yang lebih baik. Sehingga hasil elektrodosisnya dapat dibandingkan dengan hasil elektrodosis tanpa penambahan KCN.

Reaksi pembentukan kompleks tersebut yaitu:



Terbentuknya kompleks $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ini terjadi karena adanya penambahan KCN yang berlebih, reaksi tersebut dapat di amati pada persamaan (13). Pada persamaan tersebut terlihat bahwa untuk mengendapkan 1 mol Ag dibutuhkan 2 mol CN^- . Selain itu dapat diamati dengan adanya perubahan warna larutan sampel yang lebih jernih bila dibandingkan dengan sampel tanpa penambahan larutan KCN. Kemungkinan reaksi yang terjadi pada katoda yaitu:



Pada anoda terjadi oksidasi air menghasilkan gelembung-gelembung gas oksigen karena terlepasnya elektron.

Reaksi oksidasi air:



Tabel 1 Data Rendemen Faradik Hasil Elektrolisis Tanpa Penambahan Larutan KCN 1 M

Waktu (menit)	% Ag Terendapkan	% Kemurnian Ag	Q_{app} (C)	Q_{eff} (C)	R_f (%)
30	4,13	36,06	39	23,32	59,79
60	5,08	34,79	141,48	29,75	21,03
90	8,95	25,97	341,58	70,23	20,56
120	11,32	21,11	535,02	109,28	20,43

Tabel 2 Data Rendemen Faradik Hasil Elektrolisis Dengan Penambahan Larutan KCN 1 M

Waktu (menit)	% Ag Terendapkan	% Kemurnian Ag	Q_{app} (C)	Q_{eff} (C)	R_f (%)
30	5,58	37,44	39,66	30,38	76,60
60	7,52	27,42	142,86	56,92	39,84
90	8,52	26,41	305,94	65,76	21,49
120	8,74	24,82	515,76	71,75	13,91

Dari hasil elektrolisis tanpa dan dengan penambahan KCN, pada saat elektrolisis 30 dan 60 menit berat endapan dan % Ag yang terendapkan sama-sama mengalami kenaikan berat endapan. Sedangkan pada saat elektrolisis 90 dan 120 menit terjadi perbedaan berat endapan dan % Ag yang terendapkan, berat endapan dan % Ag yang terendapkan pada elektrolisis tanpa penambahan KCN menunjukkan hasil yang lebih besar dibandingkan dengan penambahan KCN. Hal ini dikarenakan arus yang terjadi pada penentuan potensial dekomposisi, terlihat bahwa besar arus pada waktu elektrolisis 90 dan 120 menit tanpa penambahan KCN lebih besar daripada arus dengan penambahan KCN. Selain itu dikarenakan terjadinya pelepasan gas hidrogen (H_2) akibat reduksi ion H^+ pada katoda, sehingga ada persaingan antara ion hidrogen dengan logam perak. Energi yang seharusnya digunakan untuk mengendapkan perak, sebagian digunakan untuk mereduksi proton. Akibatnya, pengendapan perak tidak optimal.

Kemurnian perak dengan penambahan larutan KCN terlihat semakin menurun, kemungkinan pada anoda terdapat pengotor-pengotor yang ikut terendapkan dikarenakan platina yang digunakan tidak murni. Pada penelitian platina yang digunakan adalah *bone plates*, kandungan dalam *bone plates* adalah nikel, platina, kobalt, alumunium, dan besi (Harle, 1995). Kemungkinan pengotornya adalah besi ($E^0 = -0,44$ V) dan alumunium ($E^0 = -0,1,66$ V) karena dilihat dari deret volta letak besi dan alumunium berada paling kiri dari hidrogen, hal ini berarti bahwa logam-logam tersebut sukar mengalami reduksi tetapi mudah mengalami oksidasi. Logam-logam disebelah kiri merupakan logam yang mudah melepaskan elektron, sedangkan logam yang di sebelah kanan merupakan logam yang sukar melepaskan elektron, sehingga pengendapan perak yang didapatkan tidak optimal.

Untuk selanjutnya dilakukan analisis rendemen faradik terhadap hasil elektrodposisi perak dari larutan sampel tanpa dan dengan penambahan larutan KCN. Pada proses elektrodposisi tanpa dan dengan penambahan 5 mL larutan KCN 1 M, terlihat bahwa semakin lama proses elektrolisis yang dilakukan maka harga Q_{app} dan Q_{eff} akan ikut meningkat. Dengan menerapkan rumus R_f , dimana harga R_f sangat dipengaruhi harga Q_{app} maka harga R_f akan semakin menurun dengan bertambahnya harga Q_{app} , terlihat pada tabel 1 dan 2.

Kecenderungan menurunnya harga R_f , disebabkan karena larutan pada sampel sebagai larutan elektrolit yang mengandung selain perak dapat mengurangi migrasi

selama proses elektrolisis yang berpengaruh pada kuantitas perak yang terendapkan (Sawyer and Robert, 1979). Dari data tersebut diperoleh harga rendemen faradik yang terbaik tanpa dan dengan penambahan larutan KCN yaitu untuk elektrolisis selama waktu 30 menit yang memiliki harga R_f 59,79% dan 76,60%.

Apabila dibandingkan tabel 4.3 dengan tabel 4.4, maka dapat membuktikan bahwa pengendapan perak dari limbah cair fotografi lebih baik bila dilakukan dengan penambahan larutan KCN 1 M. Karena hasil yang diperoleh pada elektrolisis selama 30 menit memiliki harga R_f yang lebih baik bila dibandingkan dengan harga yang dihasilkan dari elektrodeposisi tanpa penambahan larutan KCN 1 M.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1. Kemurnian endapan perak maksimal selama elektrolisis 30 menit baik tanpa dan dengan penambahan larutan KCN yaitu 36,06 % dan 37,44 %.
2. Waktu elektrolisis sebanding dengan jumlah perak yang terendapkan.

Saran

Pada penelitian ini parameter yang digunakan hanya terbatas pada potensial tetap sehingga untuk memperoleh hasil pemisahan dan pemurnian logam perak yang lebih baik perlu penelitian lebih lanjut dengan parameter seperti suhu, rapat arus dan konsentrasi optimum KCN, sehingga dapat diketahui kondisi terbaik untuk mengendapkan perak dengan kualitas dan kuantitas yang lebih baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Bird, T., 1987. "Kimia Fisik Untuk Universitas", 235, PT Gramedia: Jakarta.
- Harle F., Champy M., Terry B. C., 1995, "Atlas of Craniomaxillofacial Osteosynthesis: Miniplates Microplates and Screws", Thieme, New York.
- Kharismawaty, W. S., 2003, "Pengaruh Potensial Terpasang Pada Elektrolisis Campuran Perak Dan Tembaga Terhadap Kemurnian Endapan", 15, Skripsi 2003, Jurusan Kimia FMIPA Undip Semarang.
- Reiger, P. H., 1994, "Electrochemistry", 5-6, 398-400, 575-590, Chapman and Hall, New York.
- Sarto, 1995, "Pengolahan Limbah Cair Logam Tembaga dengan Proses Elektrokimia secara Sinambung", 6-7, Laboratorium Penelitian FT UGM, Yogyakarta.
- Smith, R.M. and Martell A.E., 1976, "Inorganic Complexes", Plenum Press, New York.

- Svehla a,b Pudjaatmaka H., 1990, "Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro". Edisi ke-1. Jilid II, 7, 98-99, 217, 333, PT. Kalman Media Pustaka: Jakarta.
- Townshend, A., 1995, "Encyclopedia of Analytical Science", Academic Press London, p. 165-167.